PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 18/08, 18/12, 18/61, C08L 75/04, A61K 7/06, 7/48, 9/32 // (C08L 75/04, 83:04)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/17386**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04858

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1996 (06.11.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 41 326.1 6. November 1995 (06.11.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, D-69502 Hemsbach (DE). SPERLING, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstück 12, D-67433 Neustadt (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANES WITH TERMINAL ACID GROUPS, THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE ODER WASSERDISPERGIERBARE POLYURETHANE MIT ENDSTÄNDIGEN SÄUREGRUPPEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The present invention concerns water-soluble or water-dispersible polyurethanes prepared from a water-dispersible polyurethane prepolymer that contains terminal isocyanate groups and a primary or secondary amine that contains at least one ionogen or ionic group. The invention also concerns the salts of said polyurethanes. The polyurethanes claimed in the invention find use in Cosmetics and Pharmacy and particularly as hair fixer with improved rinseability.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polyurethane aus einem in Wasser dispergierbaren Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und einem primären oder sekundären Amin, das mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist, und die Salze davon. Die erfindungsgemäßen Polyurethane lassen sich als Hilfsmittel in der Kosmetik und Pharmazie und insbesondere als Haarfestiger mit verbesserter Auswaschbarkeit verwenden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

WASSERLÖSLICHE ODER WASSERDISPERGIERBARE POLYURETHANE MIT ENDSTÄNDIGEN SÄUREGRUPPEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane mit endständigen Säuregruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung in der Kosmetik.

In Wasser lösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere, beispielsweise Polyester, Polyamide oder Polyurethane, gewinnen aufgrund ihrer besonders niedrigen Viskosität in Wasser/Ethanol Produkteigenschaften immer mehr an Bedeutung. So sind wasserlösliche Polyurethane, die Carboxylgruppen aufweisende Diole einpolymerisiert enthalten, aus der US-A-3,412,054 und 3,658,939 bekannt. Sie werden als Klebstoff, Beschichtungsmittel und in Drucktinten verwendet. Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethane, die in Wasser dispergierbar sind, sind aus der DE-A-15 70 615 bekannt. Sie werden beispielsweise zur Beschichtung und zum Imprägnieren von Textilien, Leder, Papier, Holz und Metallen verwendet. Aus den Schutzrechten US-A-4,300,580, US-A-3,734,874, DE-A-26 33 418 und WO-A-89/07118 sind $NaSO_3$-Gruppen enthaltende Polyester bekannt, deren Hauptkette durch Kondensationsreaktion aufgebaut ist und die durch Hydrolyse der Estergruppierungen zu kürzeren Segmenten abgebaut werden können.

Weiter ist bekannt, daß Maleinsäureanhydrid und Trimellitsäureanhydrid zur Herstellung von wasserlöslichen Estern verwendet werden können. Die Anhydridgruppierung stellt Carboxylgruppen zur Verfügung, welche durch Neutralisation mit Aminen, Metallhydroxiden und Metallcarbonaten in Carboxylatgruppen überführt werden, wodurch Wasserlöslichkeit erzielt wird. Aus der DE-A-26 37 167 und der US-A-3,523,998 ist bekannt, daß auch Polycarbonsäuren und ihre Anhydride als Polymerisatkomponenten dazu beitragen können, Polyester wasserlöslich zu machen. Die DE-A-21 44 878 beschreibt Polyurethane, bei denen es sich um Umsetzungsprodukte aus aufgeschlossenem Kasein, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen und Formaldehyd handelt. Als Polyurethankomponente wird unter anderem ein Latex eingesetzt, der erhältlich ist durch Umsetzung eines Polyurethanprepolymers mit einer Natriumtaurinlösung. Der Latex besitzt ein relativ niedriges Molekulargewicht und einen geringen Gehalt an ionogenen bzw. ionischen Gruppen, weil er neben den Sulfonatgruppen aus dem Taurin keine weiteren ionogenen bzw. ionischen Gruppen enthält. Ein aus dem Latex erhaltener Film ist daher in Wasser ohne Dispergiermittel nicht löslich. Der erhaltene Latex wird dann mit Kasein und Formaldehyd zu dem erwähnten

Umsetzungsprodukt zur Reaktion gebracht. Eine kosmetische Anwendung derartiger Polymere ist bisher jedoch noch nicht beschrieben.

In der Kosmetik werden Filmbildnerpolymere zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel enthalten im allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch aus Alkohol und Wasser.

Die US-A-4,743,673 beschreibt hydrophile Polyurethanpolymere mit Carboxygruppen im Polymerrückgrat. Diese Polyurethane sind aufgebaut aus einer Polyolkomponente,bei der es sich um ein Alkylenglycol, ein Polyoxyalkylenglycol, oder ein lineares Polyesterdiol handeln kann, einer Carbonsäureesterkomponente mit Hydroxy- oder Aminogruppen und einem organischen Isocyanat oder Isocyanat-Vorläufer. Das Polyurethan enthält also an das Polymerrückgrat gebundene Estergruppen, die anschließend durch 30- bis 60-minütiges Erhitzen mit einer starken Base, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, unter Rückfluß verseift werden. Das erhaltene Produkt ist sowohl in Wasser als auch in Ethanol nicht mehr klar löslich. Insbesondere bei Verwendung eines Polyesterdiols als Polyolkomponente erfolgt aufgrund der Behandlung mit der starken Base unter Rückflußbedingungen nicht nur eine Verseifung der Estergruppen der Carbonsäureesterkomponente, sondern auch eine Verseifung der in der Polyurethankette enthaltenen Estergruppierungen. Es kommt somit zur Spaltung der Polyurethankette und zu einer drastischen Verringerung des Molekulargewichts der Polyurethane. Eine Anwendung der Polyurethane in Haarsprays ist zwar erwähnt. In der Praxis sind die mit diesen Polyurethanen erhaltenen Filme für die Haarkosmetik aber nicht brauchbar, weil sie entweder wasserunlöslich sind oder ein zu geringes Molekulargewicht und somit unzureichende Festigungswirkung besitzen.

Die DE-A-42 25 045 beschreibt die Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, anionischen Polyurethanen als Haarfestiger. Diese Polyurethane sind aufgebaut aus

a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und

c) mindestens einem Diisocyanat.

Sie besitzen eine Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150. Als Komponente a) kommen vorzugsweise Polyethylenglycol, Neopentylglycol und Polyesterole zur Anwendung. Bevorzugte Komponenten (b) sind Dimethylolpropansäure, ein Kondensat aus Pyromellithsäuredianhydrid und Neopentylglycol und ein Kondensat aus 5-Natriumsulfonatoisophthalsäure mit Neopentylglycol.

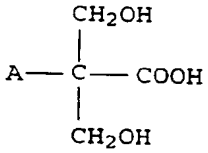
Die DE-A-42 41 118 beschreibt die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen. Sie finden insbesondere Anwendung als Filmbildner in Haarfestigern. Sie sind aufgebaut aus

a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann und

b) mindestens einem Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin mit einem oder mehreren tertiären, quartären oder protonierten tertiären Aminstickstoffatomen.

Die Polymere besitzen eine Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und eine Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht-quaternisierten oder protonierten Verbindungen.

Die EP-A-619 111 beschreibt die Verwendung von Polyurethanen mit Carboxylatgruppen in Haarfixierungsmitteln. Als Verbindung, welche die Carboxylatgruppen zur Verfügung stellt, enthalten diese Polyurethane eine Verbindung der Formel



worin A für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe steht. Zumindest ein Teil der Carbonsäuregruppen wird dabei mit einer organischen oder anorganischen Base neutralisiert, um die Anzahl an Carboxylatgruppen zur Verfügung zu stellen, die erforderlich ist, um das Polyurethan in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem polaren organischen Lösungsmittel löslich zu machen.

Haarfestigungsmittel werden im allgemeinen in Form von wäßrig-alkoholischen Lösungen auf die Haare aufgesprüht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmitttels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymere sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits aber sollen sie hydrophob sein, damit die mit den polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben. Um eine möglichst effiziente Haarfestigerwirkung zu erzielen, ist es außerdem wünschenswert, Polymere einzusetzen, welche ein relativ hohes Molekulargewicht (K-Wert >25) und eine relativ hohe Glastemperatur (mindestens 15°C) besitzen. Polyurethane, welche diese Forderungen erfüllen, sind aber aufgrund des höheren Molekulargewichtes schlechter auswaschbar.

Bei der Formulierung von Haarfestigern ist außerdem zu berücksichtigen, daß aufgrund der Umweltbestimmungen zur Kontrolle der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) in die Atmosphäre eine Verringerung des Alkohol- und Treibmittelgehalts erforderlich ist.

Die in den oben erwähnten Publikationen beschriebenen Polymere erfüllen diese einander entgegenstehenden Anforderungen nur teilweise. So besitzen die in der DE-A-42 25 045 und 42 41 118 sowie in der EP-A-619 111 beschriebenen Polymere aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes einerseits die gewünschte Festigerwirkung. Andererseits aber sind sie nur unzureichend auswaschbar. Die in der US 4,743,673 beschriebenen Polymere wiederum besitzen aufgrund ihres durch Verseifen der Estergruppen bewirkten geringen Molekulargewichtes nicht die erforderliche Festigerwirkung.

Die EP-A-636 361 beschreibt kosmetische Mittel, welche als Filmbildner ein Polykondensat enthält, das mindestens eine Polysiloxaneinheit und mindestens eine Polyurethan- und/oder Polyharnstoffeinheit mit anionischen oder kationischen Gruppen umfaßt. Auch die Auswaschbarkeit dieser Filmbildner ist nicht zufriedenstellend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Haarbehandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, die einerseits als Haarfestiger brauchbar sind, andererseits aber auch verbesserte Auswaschbarkeit (Redispergierbarkeit) besitzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch wasserlösliche bzw. durch Wasser dispergierbare Polyurethane gelöst wird, welche das Umsetzungsprodukt aus einem Urethanpräpoly-

mer mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem primären oder sekundären Amin, das mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist, darstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus

A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und

B) mindestens einem primären oder sekundären Amin, das mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist,

sowie die Salze davon.

Das primäre oder sekundäre Amin reagiert mit den endständigen Isocyanatgruppen des Urethanpräpolymers, so daß das Amin über eine Harnstoffgruppierung an das Polyurethan gebunden ist. Die erfindungsgemäßen Polyurethane weisen also endständige, von dem Amin abgeleitete Gruppen mit jeweils mindestens einer ionogenen bzw. ionischen Gruppe auf. Sie besitzen vorzugsweise einen K-Wert von 15 bis 100, insbesondere 20 bis 50 und vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur T_g von 15 bis 150, insbesondere 25 bis 100.

Wenn die Polyurethane Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, liegt die Säurezahl vorzugsweise im Bereich von 12 bis 150, insbesondere 30 bis 90.

Wenn die Polyurethane Amingruppen bzw. protonierte oder quaternisierte Amingruppen enthalten, liegt die Aminzahl vorzugsweise im Bereich von 30 bis 180, insbesondere 50 bis 120.

Erfindungsgemäß brauchbare Polyurethan-Präpolymere sind bekannt. Es handelt sich dabei um Polyurethane, welche ionogene bzw. ionische, an die Polymerkette gebundene Gruppen aufweisen, damit die Polyurethane in Wasser löslich bzw. dispergierbar sind. Bei diesen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder stickstoffhaltige Gruppen (Amine) bzw. Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen und/oder quaternisierte oder protonierte Gruppen. Derartige Polyurethan-Präpolymere werden gebildet aus:

a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

b) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe pro Molekül aufweist, und

c) mindestens einem Diisocyanat.

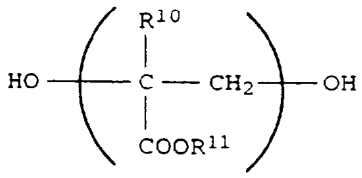
Bei der Komponente (a) handelt es sich insbesondere um Diole, Diamine, Aminoalkohole, Polyetherdiole und Polyesterdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von jeweils bis zu 3000 oder deren Mischungen, wobei bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können. Besonders bevorzugt kommt als Komponente (a) ein Diolgemisch zur Anwendung, das mindestens 30 Gew.-% und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b), eines Polyesterdiols umfaßt.

Brauchbare Diole sind z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Neopentylglycol, Polyetherole, wie Polyethylenglycole mit Molekulargewichten bis zu 3000, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 3000 oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenglycol, Neopentylglycol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta oder Hexaethylenglycol.

Geeignete Aminoalkohole sind z.B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol oder 4-Aminobutanol.

Geeignete Diamine sind z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan sowie α,ω-Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

Als Polyesterdiole kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan, sowie Poly(meth)acrylatdiole der Formel



worin R^{10} für H oder CH_3 steht und R^{11} für C_1-C_{18}-Alkyl (insbesondere C_1-C_{12}- oder C_1-C_8-Alkyl) steht, die eine Molmasse von bis zu etwa 3000 aufweisen. Derartige Diole sind auf übliche Weise herstellbar und im Handel erhältlich (Tegomer®-Typen MD, BD und OD der Fa. Goldschmidt).

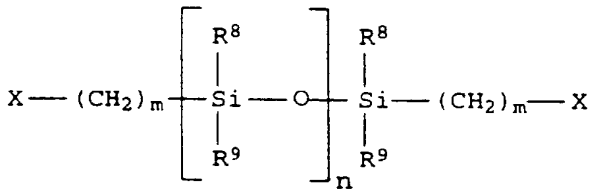
Bevorzugt sind Polyesterdiole auf Basis von aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, insbesondere solche, bei denen die aromatische Dicarbonsäure 10 bis 95 Mol-%, insbesondere 50 bis 90 Mol-% und bevorzugt 70 bis 85 Mol-%, des gesamten Dicarbonsäureanteils (Rest aliphatische Dicarbonsäuren) ausmacht.

Besonders bevorzugte Polyesterdiole sind die Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure/Diethylenglykol, Isophthalsäure/1,4-Butandiol, Isophthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, 5-$NaSO_3$-Isophthalsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, Adipinsäure/Ethylenglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan und 5-$NaSO_3$-Isophthalsäure/Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan.

Die Polyesterdiole haben vorzugsweise eine Molmasse im Bereich von etwa 400 bis 5000, insbesondere 500 bis 3000.

Polyurethane auf Basis dieser Polyesterdiole und aliphatischer Diisocyanate sind von besonderem Vorteil, weil sie biologisch abbaubar sind.

Als Komponente (a) brauchbar sind auch Silikonverbindungen der Formel



worin R^8 und R^9, die gleich oder verschieden sein können, für C_1-C_4-Alkyl, Benzyl oder Phenyl, vorzugsweise Methyl, stehen,

die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, für OH oder NH_2 stehen,

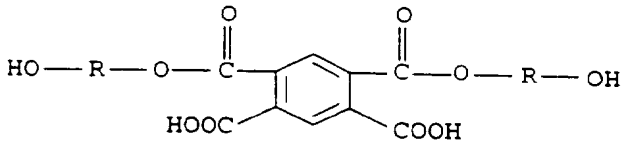
m für 2 bis 8 steht, und

n für 3 bis 50, insbesondere 3 bis 30, steht.

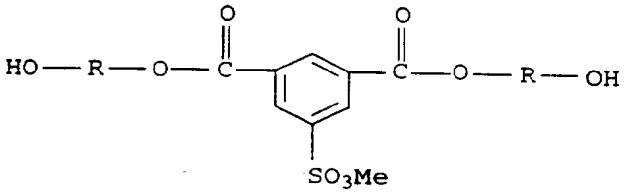
Diese Silikonverbindungen können in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b) zur Anwendung kommen.

Die polysiloxanhaltigen Polyurethane wirken als Lösungsvermittler für hydrophobe Produkte, insbesondere Silikone und ermöglichen daher deren Aufnahme in die Haarbehandlungsmittel. Die Silikone machen die Haare glänzend, geschmeidig und glatt und sind vorzugsweise in Mengen bis zu 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten. Vorzugsweise verwendet man nichtflüchtige Silikone, insbesondere solche auf Poly(dimethylsiloxan)-Basis. Geeignete Silikone sind insbesondere Dimethicone, z.B. die Abil®-Typen der Fa. Goldschmidt.

Wenn als Komponente (b) Verbindungen mit Carboxylatgruppen oder Sulfonatgruppen eingesetzt werden, erhält man anionische Polyurethane. Als Komponente (b) ist Dimethylolpropansäure besonders bevorzugt. Brauchbar sind auch Verbindungen der Formeln



und/oder



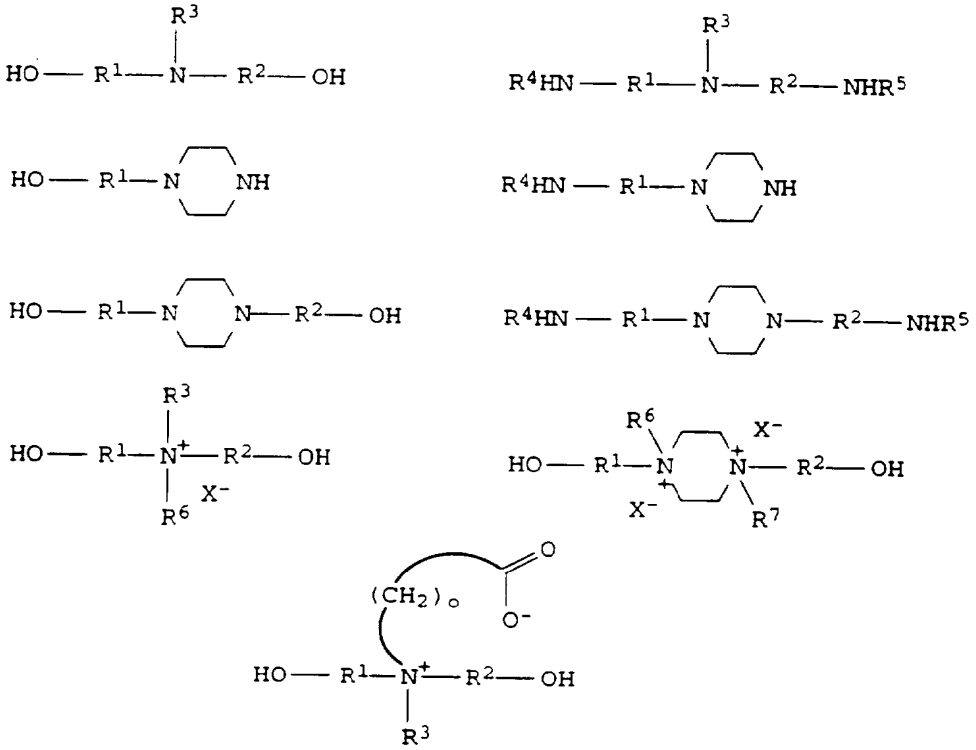
worin R jeweils für eine C_2-C_{18}-Alkylengruppe steht und Me für Na oder K steht.

Als Komponente (b) brauchbar sind auch Verbindungen der Formel

$$H_2N(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-COO^-M^+$$
$$H_2N(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-SO_3^-\ M^+$$

worin m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, stehen und M für Li, Na oder K steht.

Wenn man als Komponente (b) Verbindungen mit stickstoffhaltigen Gruppen verwendet, erhält man kationische Polyurethane. Brauchbare Komponenten (b) sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin
R^1 und R^2, die gleich oder verschieden sein können, für C_2-C_8-alkylen stehen,
R^3, R^6 und R^7, die gleich oder verschieden sein können, für C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C_1-C_4-alkyl stehen,
R^4 und R^5, die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1-C_6-Alkyl stehen,
o für 1, 2 oder 3 steht,
$X^{\ominus}$ für Chlorid, Bromid, Jodid, C_1-C_6-Alkylsulfat oder $SO_4^{2-}/_2$ steht.

Bei der Komponente (c) handelt es sich um übliche Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und/oder Toluylendiisocyanat.

Weitere erfindungsgemäße Polyurethanprepolymere sind beispielsweise beschrieben in der US-A-3,475,206 und 3,412,054 sowie in der DE-A-15 70 615. Vorzugsweise verwendet man jedoch die in der DE-A-42 25 045, DE-A-42 41 118 und EP-A-619 111 beschriebenen Polyurethane. Es handelt sich dabei um die folgenden:

1. In Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane aus
 a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenen Diol und
 c) mindestens einem Diisocyanat,

 die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 15°C und eine Säurezahl im Bereich von 12 bis 150 besitzen, und die Salze davon.

 Die Komponenten (a), (b) und (c) sind wie oben beschrieben.

 Diese Polymere und ihre Herstellung sind in der DE-A-42 25 045 näher beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

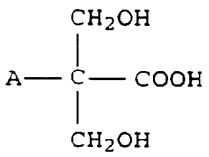
2. In Wasser lösliche dispergierbare kationische Polyurethane und Polyharnstoffe, wobei man die oben angegegebenen Komponenten (a) bis (c) verwendet. Als Komponente (c) kann auch ein Diisocyanat verwendet werden, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die 2 oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, d.h. mit Komponenten (a), umgesetzt worden sein kann.

 Derartige Polyurethane und ihre Herstellung sind in der DE-A-42 41 118 näher beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

3. Lineare Polyurethane mit Carboxylatgruppen aus

 a) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, einer oder mehrerer organischer Verbindungen mit nicht mehr als zwei aktiven Wasserstoffatomen,

 b) einer 2,2-Hydroxymethyl-substituierten Carbonsäure der Formel



worin A für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe steht, die in einer Menge verwendet wird, welche ausreicht, daß in dem Polyurethan 0,35 bis 2,25 milliäquivalente Carboxylgruppen pro g Polyurethan vorhanden sind,

c) einem oder mehreren organischen Diisocyanaten.

Die Komponenten a) und c) sind wie oben angegeben.

Die im Polyurethan enthaltenen Carboxylgruppen werden abschließend mit einer geeigneten Base zumindest teilweise neutralisiert. Diese Polymere und ihre Herstellung sind in der EP-A-619 111 näher beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Polyurethan-Präpolymere sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Gruppen a) und b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inerten Lösemittel oder ohne Lösungsmittel (in der Schmelze) bei Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe c) umsetzt. Dabei werden die Komponenten in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis von NCO-Äquivalent zu OH-Äquivalent größer als 1 ist und bis zu 1,2 betragen kann. Vorzugsweise liegt das Verhältnis im Bereich von 1,02 bis 1,12. Die Säurezahl der Polyurethane wird von der Zusammensetzung und der Konzentration der Verbindungen der Komponente (b) in der Mischung aus den Komponenten (a)+(b) bestimmt. Die Polyurethane haben K-Werte nach H. Fikentscher (bestimmt in 0,1 gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Komponente (B) um ein Amin der Formel:

$$R^{10}HN - Y - SO_3H$$

worin Y für o-, m- oder p-Phenylen oder geradkettiges oder verzweigtes C_2-C_6-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen substituiert ist, und

R^{10} für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{12}-Alkylgruppe (vorzugsweise C_1-C_{10}- und insbesondere C_1-C_6-Alkylgruppe) oder eine C_5-C_6-Cycloalkylgruppe steht, wobei die Alkylgruppe oder die Cycloalkylgruppe gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Amin der obigen Formel um Taurin, N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-amino-2-hydroxypropansulfonsäure oder 4-Aminobenzolsulfonsäure.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Amin um eine übliche α-, β- oder γ-Aminosäure, beispielsweise Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Thyrosin, Prolin, Hydroxyprolin, Serin, Threonin, Methionin, Cystein, Tryptophan oder β-Alanin. Bevorzugte Aminsäuren sind Asparaginsäure und Glutaminsäure.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt durch Umsetzung des Polyurethanpräpolymers mit dem primären oder sekundären Amin mit einer ionogenen bzw. ionischen Gruppe, in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel (in der Schmelze). Man verwendet das Amin in einer Menge, daß die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymer zumindest teilweise, vorzugsweise jedoch vollständig umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt in einer Weise, wie sie aus dem Stand der Technik für das Abstoppen der Polyurethanpolymerisation mit Aminen bekannt ist. Gegebenenfalls noch vorhandene Isocyanatgruppen werden abschließend durch Zusatz von Aminen, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol, inaktiviert.

Nach Ersatz des Lösungsmittels durch Wasser erhält man eine Lösung oder Dispersion des Polymers, aus der, falls gewünscht, das Polymer in üblicher Weise gewonnen werden kann, z.B. durch Sprühtrocknung.

Vorzugsweise setzt man das Amin in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung mit einem pH >7,5 ein, um die Reaktionsfähigkeit des Amins zu erhöhen. Die Einstellung des pH's kann in üblicher Weise erfolgen, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, wie NaOH oder KOH oder vorzugsweise mit einem tertiären Amin, wie Triethylamin, einem C_1-C_6-Alkyldiethanolamin, z.B. Methyl- oder Ethyldiethanolamin oder einem Di-C_1-C_6-Alkylethanolamin.

Die Säuregruppen enthaltenden Polyurethane sind nach Neutralisation (teilweise oder vollständig) wasserlöslich bzw. ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Wasser dispergierbar. In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polyurethane eine bessere Wasser-

löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane 2-Amino-2-Methylpropanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z.B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck partiell z.B. zu 20 bis 40 % oder vollständig, d.h. zu 100 % erfolgen.

Sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wäßrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 80 nm, und Feststoffgehalten von üblicherweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, zur Anwendung gebracht werden. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Die Amingruppen bzw. protonierte oder quaternisierte Amingruppen enthaltenden Polyurethane und Polyharnstoffe sind aufgrund ihrer kationischen Gruppierungen in der Regel leicht alkohol- und wasserlöslich oder zumindest ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Alkohol und Wasser dispergierbar. Geladene kationische Gruppierungen lassen sich aus den vorliegenden tertiären Aminstickstoffatomen entweder durch Protonierung, z.B. mit Carbonsäuren wie Milchsäure, oder durch Quaternisierung, z.B. mit Alkylierungsmitteln wie C_1- bis C_4-Alkylhalogeniden oder -sulfaten in den Polyharnstoffen erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind als Hilfsmittel in der Kosmetik und Pharmazie, insbesondere als Beschichtungsmittel für keratinhaltige Oberflächen (Haar, Haut und Nägel) und als Überzugsmittel und/oder Bindemittel für feste Arzneiformen brauchbar. Außerdem sind sie als Beschichtungsmittel für die Textil-, Papier-, Druck- und Klebstoff-Industrie brauchbar. Sie sind insbesondere in der Haarkosmetik brauchbar. Zur Anwendung als Haarfestiger sind Polyurethane bevorzugt, die mindestens 30 Gew.-% Polyesterdiolkomponente umfassen und deren Glasübergangstemperatur Tg $\geq$ 25°C ist. Daneben können die Polymere auch in Cremes und

als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das die erfindungsgemäßen Polyurethane enthält. Im allgemeinen enthält das Mittel die Polyurethane in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Vorzugsweise handelt es sich um Haarbehandlungsmittel. Diese liegen üblicherweise in Form einer wäßrigen Dispersion oder in Form einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol etc.

Weiter enthalten die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glycol; Emollienzien; Parfüms; UV-Absorber; Farbstoffe; Verdickungsmittel; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Schaumstabilisatoren.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Haarspray formuliert sind, enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel wird so gering wie möglich gehalten, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt im allgemeinen nicht mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren in den Mitteln zur Anwendung kommen. Solche Polymere sind insbesondere:

- nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z.B. Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z.B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen

- amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (Delft National) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen

Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

- wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere gleicher Ionogenität wie die erfindungsgemäßen Polymere, d.h.

 anionische erfindungsgemäße Polyurethane und anionische Polymere, wie Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer, Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden sowie Luvimer® (BASF, Terpolymer aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure) oder

 kationische erfindungsgemäße Polyurethane und kationische (quaternisierte) Polymere, z.B. Luviquat® (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid), Luviquat® Hold (Copolymerisat aus quaternisiertem N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc.

- neutrale, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt).

Die anderen Haarpolymere sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthalten. Ein besonders bevorzugtes Haarbehandlungsmittel enthält:

a) mindestens ein siloxanfreies, in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer, insbesondere Haarfestigerpolymer, wobei es sich sowohl um ein erfindungsgemäßes Polyurethan als auch um ein anderes Haarpolymer handeln kann,

b) mindestens ein wie oben definiertes polysiloxanhaltiges Polyurethan und

c) ein wasserunlösliches, nicht-flüchtiges Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan, z.B. die Abil-Typen der Fa. Goldschmidt.

Das Mittel enthält vorzugsweise 0,1-10 Gew.-% der Komponente a), 0,1-15 Gew.-% der Komponente b) und 0,0001 bis 0,2 Gew.-% der Komponente c).

Die erfindungsgemäßen Polyurethane und Mittel besitzen den Vorteil, daß sie einerseits den Haaren die gewünschte Festigkeit verleihen und andererseits die Polymere leichter auswaschbar (redispergierbar) sind als die Polymere des Standes der Technik. Darüber hinaus lassen sich Haarbehandlungsmittel mit einem VOC-Gehalt von weniger als 60 Gew.-% und auch rein wäßrige Formulierungen herstellen, selbst wenn sie als Haarspray formuliert sind.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Polyurethanherstellung:

In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 0,5 Mol Polyesterdiol (M_w = 1000 g/Mol), (hergestellt aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol, 0,6 Mol Diethylenglycol und 1,25 Mol Dimethylolpropansäure in Methylethylketon (ca. 50%ige Lösung) unter Erhitzen auf eine Temperatur von 80°C und unter Rühren gelöst. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 2,5 Mol Isophorondiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Bei einer Innentemperatur von 90°C wurde das Reaktionsgemisch dann so lange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant blieb. Danach kühlte man das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur ab und tropfte bei dieser Temperatur 0,3 Mol (a) Asparaginsäure oder (b) Glutaminsäure oder (c) Taurin jeweils in Form einer 50%igen wäßrigen Aminosäure-Diethylethanolamin-Lösung, wobei das Diethylethanolamin in zur Aminosäure äquimola-

rer Menge zur Anwendung kam. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch so lange bei Umgebungstemperatur gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt 0 war. Anschließend gab man Wasser zum Reaktionsgemisch und neutralisierte das Reaktionsprodukt mit 2-Amino-2-methylpropanol. Das Methylethylketon wurde dann im Vakuum bei 40°C abdestilliert, wobei man eine wäßrige Dispersion des Polyurethans erhielt, welche für die in den nachfolgenden Beispielen 3 und 4 beschriebenen Versuche verwendet wurde.

Beispiel 2

Polyurethanherstellung (ohne Zugabe einer Aminosäure)

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 0,5 Mol Polyesterdiol (M_w = 1000 g/mol), hergestellt aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol, 0,5 Mol Diethylenglykol und 1,25 Mol Dimethylolpropansäure in Methylethylketon (ca. 50 %ige Lösung) unter Erhitzen auf eine Temperatur von 80°C und unter Rühren gelöst. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 2,5 Mol Isophorondiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Bei Rückflußtemperatur wurde das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant blieb. Die restlichen Isocyanatgruppen wurden durch Zusatz eines Amins, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol inaktiviert. Freie COOH-Gruppen wurden mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisiert. Anschließend wurde Wasser zugegeben und der größte Teil des Methylethylketons unter vermindertem Druck bei ca. 40°C entfernt. Man erhielt eine Dispersion des Polyurethans, die für die in dem nachfolgenden Beispiel 4 beschriebenen Versuche zum Vergleich verwendet wurde.

Beispiel 3

Bestimmung der Auswaschbarkeit der Polymere:

Die Auswaschbarkeit der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polymere mit Wasser wurde im Vergleich zu einem Polymer untersucht, bei dem die Isocyanatendgruppen nicht mit einer Aminosäure, sondern mit 2-Amino-2-methylpropanol umgesetzt wurden. Zu diesem Zweck wurde ein Film aus einer 5%igen wäßrigen und aus einer wäßrig-ethanolischen Dispersion (1:1 V/V) des Polymers auf einer Glasplatte erzeugt, in dem die Polymerdispersion auf die Glasplatte gegossen wurde. Man ließ 20 h bei Raumtemperatur trocknen. Die Auswaschbarkeit (Redispergierbarkeit) des Films, der aus Wasser oder Was-

ser/Ethanol (1:1 V/V) hergestellt wurde, wurde durch Rubbeln per Finger bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle: Auswaschbarkeit der Polymeren

Versuch	K-Wert des Polyurethans	Aminosäure	Auswaschbarkeit	
			Film aus wäßriger Dispersion	Film aus H_2O/EtOH-Dispersion
1	27	--	schlecht	schlecht
2	27	Asp	gut	gut
3	27	Glu	gut	gut
4	27	Tau	gut	gut

Asp = Asparaginsäure
Glu = Glutaminsäure
Tau = Taurin

Es ist ersichtlich, daß die mit den erfindungsgemäßen Mitteln erhaltenen Filme überraschenderweise besser auswaschbar sind als der mit dem Mittel des Standes der Technik erhaltene Film.

Beispiel 4

Haarspray-Formulierung mit einem VOC-Gehalt von 55 Gew.-%:

Polyurethan gemäß Beispiel 1 (Feststoffgehalt)	5,00 Gew.-%
Wasser	40,00 Gew.-%
Ethanol	25 Gew.-%
Dimethylether	30 Gew.-%
Parfüm	q.s.

Die Auswaschbarkeit des mit dieser Formulierung erhaltenen Films wurde im Vergleich zu einem Film bestimmt, der mit der gleichen Formulierung, die jedoch das Polyurethan gemäß Beispiel 2 enthielt, erhalten wurde. Die Auswaschbarkeit wurde an künstlichen Modellköpfen wie folgt bestimmt:

Das Haarspray wurde in einem Sprühvorgang von 10 sec (Auftragsmenge ca. 2,5 g) auf die Haare der Modellköpfe aufgetragen. Nach zweistündigem Trocknen im Klimaraum (Luftfeuchtigkeit 45 %; Tem-

peratur 20°C) wurde die Festigungswirkung beurteilt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 3 x wiederholt. Der besprühte Modellkopf wurde im Klimaraum über Nacht getrocknet. Danach wurde mit Texapon NSO nicht länger als 5 min shampooniert und gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Auswaschbarkeit von geschulten Fachleuten beurteilt. Es wurde gefunden, daß der mit der erfindungsgemäßen Formulierung erhaltene Film gut auswaschbar war, während sich der mit dem Polyurethan gemäß Beispiel 2 erhaltene Film nur schlecht auswaschen ließ.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus

 A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und

 B) mindestens einem primären oder sekundären Amin, das wenigstens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist,

 und die Salze davon.

2. Polyurethane nach Anspruch 1 auf Basis von Polyurethanpräpolymeren aus

 a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

 b) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe pro Molekül aufweist, und

 c) mindestens einem Diisocyanat.

3. Polyurethane nach Anspruch 2, wobei es sich bei der Komponente (a) um ein Polyesterdiol auf Basis einer aromatischen und einer aliphatischen Dicarbonsäure und eines aliphatischen Diols handelt.

4. Polyurethane nach Anspruch 3, wobei der Anteil der aromatischen Dicarbonsäure 10 bis 95 Mol-%, insbesondere 40 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 85 Mol-%, der gesamten Dicarbonsäure ausmacht.

5. Polyurethane nach Anspruch 3 oder 4, wobei es sich bei der Komponente (c) um ein aliphatisches Diisocyanat, insbesondere um Hexamethylendiisocyanat, handelt.

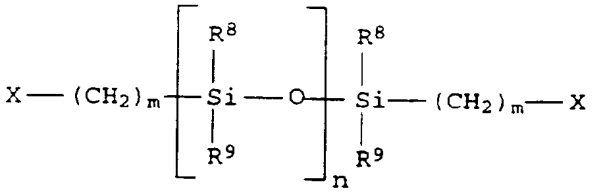
6. Polyurethane nach Anspruch 2, wobei das Verhältnis von NCO-Äquivalent zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom >1:1 bis 1,2:1 beträgt.

7. Polyurethane nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei es sich bei den ionogenen bzw. ionischen Gruppen der Komponente b) um Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen oder um stickstoffhaltige Gruppen handelt.

8. Polyurethane nach Anspruch 7, wobei es sich bei der Komponente b) um Dimethylolpropansäure handelt.

9. Polyurethane nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei die Komponente a) mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b), eines Polyesterdiols umfaßt.

10. Polyurethane nach einem der Ansprüche 2 bis 9, wobei die Komponente a) bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b), einer Silikonverbindung der Formel



umfaßt,
worin R^8 und R^9, die gleich oder verschieden sein können, für C_1-C_4-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen,

die Reste X die gleich oder verschieden sein können, für OH oder NH_2 stehen,

m für 2 bis 8 steht und

n für 3 bis 50 steht.

11. Polyurethane nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Komponente (B) um eine Aminosulfonsäure der Formel

$$R^{10}HN - Y - SO_3H$$

handelt,
worin Y für o, m- oder p-Phenylen oder geradkettiges oder verzweigtes C_2-C_6-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch 1,2 oder 3 Hydroxygruppen substituiert ist, und

R^{10} für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{12}-Alkylgruppe oder eine C_5-C_6-Cycloalkylgruppe steht, wobei die Alkyl- oder Cycloalkylgruppe gegebenenfalls durch eine, zwei oder 3 Hydroxy-

gruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein kann.

12. Polyurethan nach Anspruch 11, wobei es sich bei dem Amin um Taurin, N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-amino-2-hydroxypropansulfonsäure oder 4-Aminobenzolsulfonsäure handelt.

13. Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei es sich bei der Komponente (B) um eine α-, β- oder γ-Aminocarbonsäure handelt.

14. Polyurethane nach Anspruch 13, wobei es sich bei der Aminosäure um Asparaginsäure oder Glutaminsäure handelt.

15. Verfahren zur Herstellung der Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyurethanpräpolymer mit dem primären oder sekundären Amin zur Reaktion bringt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Amin in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung mit einem pH >7,5 einsetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert der Lösung mit einem tertiären Amin einstellt.

18. Verwendung der Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Hilfsmittel in der Kosmetik, insbesondere in der Haarkosmetik, und in der Pharmazie.

19. Verwendung nach Anspruch 18 als Beschichtungsmittel für keratinhaltige Oberflächen oder als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen.

20. Verwendung nach Anspruch 18, wobei die Polyurethane mit Tg ≥25°C als Haarfestiger zur Anwendung kommen.

21. Verwendung der in Anspruch 10 definierten Polyurethane als Lösungsvermittler für hydrophobe Produkte, insbesondere Silicone.

22. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das wenigstens ein Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 14 umfaßt.

23. Mittel nach Anspruch 22 in Form eines Haarbehandlungsmittels, insbesondere in Form eines Haarsprays.

24. Mittel nach Anspruch 22 oder 23, enthaltend

a) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares polysiloxanhaltiges Polyurethan wie in Anspruch 10 definiert und

b) mindestens ein wasserunlösliches Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan.

25. Mittel nach Anspruch 23 oder 24, das zusätzlich mindestens ein anderes in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer enthält.

26. Mittel nach Anspruch 22 oder 23, enthaltend

a) mindestens ein siloxanfreies in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer,

b) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares polysiloxanhaltiges Polyurethan wie in Anspruch 10 definiert und

c) mindestens ein wasserunlösliches Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/EP 96/04858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/61 C08L75/04 A61K7/06
A61K7/48 A61K9/32 //(C08L75/04,83:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 08583 A (FULLER H B LICENSING FINANC) 30 March 1995 see claims 1-3,8,35,43,52,63 see page 12, line 2 - line 4	1,2,7, 11-15
A	EP 0 647 667 A (HOECHST AG) 12 April 1995 see claims 1,6,7 see column 6, line 29 - column 7, line 30	1
A	DE 19 54 090 A (BAYER) 6 May 1971 see claims 1,3 see page 6, paragraph 3 - page 7, paragraph 3	1
A	EP 0 636 361 A (OREAL) 1 February 1995 cited in the application see claims 1-12	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 February 1997	12. 03. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Van Puymbroeck, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int ional Application No
PCT/EP 96/04858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9508583	30-03-95	AU-A-	7055994	10-04-95
		EP-A-	0746579	11-12-96
EP-A-0647667	12-04-95	DE-A-	4334563	13-04-95
		AU-A-	7449894	27-04-95
		BR-A-	9404047	27-06-95
		CA-A-	2132905	12-04-95
		CZ-A-	9402512	12-04-95
		JP-A-	7173248	11-07-95
		PL-A-	305389	18-04-95
		ZA-A-	9407860	09-04-96
DE-A-1954090	06-05-71	DE-A-	2030571	05-01-72
		BE-A-	758129	01-04-71
		CA-A-	928322	12-06-73
		CH-A-	506496	30-04-71
		FR-A-	2066660	06-08-71
		GB-A-	1329565	12-09-73
		NL-A-	7015738	03-05-71
EP-A-0636361	01-02-95	FR-A-	2708199	03-02-95
		CA-A-	2128949	29-01-95
		JP-A-	7089822	04-04-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04858

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/61 C08L75/04 A61K7/06
A61K7/48 A61K9/32 //(C08L75/04,83:04)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 08583 A (FULLER H B LICENSING FINANC) 30.März 1995 siehe Ansprüche 1-3,8,35,43,52,63 siehe Seite 12, Zeile 2 - Zeile 4	1,2,7, 11-15
A	EP 0 647 667 A (HOECHST AG) 12.April 1995 siehe Ansprüche 1,6,7 siehe Spalte 6, Zeile 29 - Spalte 7, Zeile 30	1
A	DE 19 54 090 A (BAYER) 6.Mai 1971 siehe Ansprüche 1,3 siehe Seite 6, Absatz 3 - Seite 7, Absatz 3	1
A	EP 0 636 361 A (OREAL) 1.Februar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-12	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21.Februar 1997	12. 03. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Van Puymbroeck, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic.. .gen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intr ionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04858

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9508583	30-03-95	AU-A-	7055994	10-04-95
		EP-A-	0746579	11-12-96
EP-A-0647667	12-04-95	DE-A-	4334563	13-04-95
		AU-A-	7449894	27-04-95
		BR-A-	9404047	27-06-95
		CA-A-	2132905	12-04-95
		CZ-A-	9402512	12-04-95
		JP-A-	7173248	11-07-95
		PL-A-	305389	18-04-95
		ZA-A-	9407860	09-04-96
DE-A-1954090	06-05-71	DE-A-	2030571	05-01-72
		BE-A-	758129	01-04-71
		CA-A-	928322	12-06-73
		CH-A-	506496	30-04-71
		FR-A-	2066660	06-08-71
		GB-A-	1329565	12-09-73
		NL-A-	7015738	03-05-71
EP-A-0636361	01-02-95	FR-A-	2708199	03-02-95
		CA-A-	2128949	29-01-95
		JP-A-	7089822	04-04-95